

10/525396
DT01 Rec'd PCT/PT 23 FEB 2005
DE 101 53 450

1/1 WPAT - ©Thomson Derwent

Accession Nbr :

2003-457374 [43]

Sec. Acc. CPI :

C2003-121750

Sec. Acc. Non-CPI :

N2003-363723

Title :

Production of tertiary amines, useful as e.g. pharmaceutical additives, comprises reaction of secondary amine in presence of nickel or palladium compound and at least one monomeric, oligomeric and/or polymeric halogen-phosphine compound

Derwent Classes :

B05 C03 E19 L03 U12

Patent Assignee :

(COVI-) COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS GMBH

Inventor(s) :

BECKER H; SPREITZER H; STOESSEL P

Nbr of Patents :

3

Nbr of Countries :

28

Patent Number :

WO200337844 A1 20030508 DW2003-43 C07C-209/10 Ger 29p *

AP: 2002WO-EP11942 20021025

DSNW: CN JP KR US

DSRW: AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR IE IT LU MC

NL PT SE SK TR

DE10153450 A1 20030522 DW2003-43 C07B-043/04

AP: 2001DE-1053450 20011030

EP1442007 A1 20040804 DW2004-51 C07C-209/10 Ger

FD: Based on WO200337844

AP: 2002EP-0783005 20021025; 2002WO-EP11942 20021025

DSR: AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC

NL PT SE SK TR

Priority Details :

2001DE-1053450 20011030

IPC s :

C07B-043/04 C07C-209/10 C07C-211/54 C07C-211/61 C07D-207/34 C07D-213/74 C07D-215/38 C07D-239/42 C07D-241/20 C07D-241/54 C07D-307/66 C07D-333/20

Abstract :

WO200337844 A

NOVELTY - Production of tertiary amines comprises reaction of a secondary amine with (hetero)aromatic compound in the presence of base, nickel or palladium compound and at least one monomeric, oligomeric and/or polymeric halogen-phosphine, dihalogen phosphine, alkoxy- and/or aryloxyphosphine and/or dialkoxy- and/or diaryloxy phosphines in inert solvent.

DETAILED DESCRIPTION - Production of tertiary amines of formula (1) comprises reaction of a secondary amine of formula (2) with a (hetero)aromatic compound of formula (3) in the presence of a base, a nickel or palladium compound and at least one monomeric, oligomeric and/or polymeric halogen-phosphine of formula (4), dihalogen phosphine of formula (5), alkoxy- and/or aryloxyphosphine of formula (6) and/or dialkoxy- and/or diaryloxy phosphines of formula (7) in an inert solvent.

$\text{Ar}(\text{NR}_1\text{R}_2)_n$ (1)

$\text{H-NR}_1\text{R}_2$ (2)

$(\text{X})_n\text{-Ar}$ (3)

$\text{Y-PR}_4\text{R}_5$ (4)

$(\text{Y})_2\text{PR}_4$ (5)

$\text{R}_3\text{OPR}_4\text{R}_5$ (6)

$(\text{R}_3\text{O})_2\text{PR}_4$ (7)

Ar = 6-40C aromatic, 2-40C heteroaromatic (optionally substituted by 1-20C alkyl or alkoxy (optionally having non-neighboring CH₂ groups replaced by O, S, C=O or a carboxyl group), 4-20C (hetero)aryl, fluorine cyano or nitro); R₁, R₂ = 1-20C (cyclo)aliphatic (optionally containing N as part of the ring system and where non-neighboring CH₂ groups are optionally replaced by NR₄, O, S, C=O or carboxyl), 6-40C aromatic or 2-40C heteroaromatic (optionally substituted by 1-20C alkyl or alkoxy (optionally having non-neighboring CH₂ groups replaced by O, S, C=O or a carboxyl group), 4-20C (hetero)aryl, fluorine cyano or nitro);

R₃ = 1-12C alkyl or 6-12C aryl;

R₄, R₅ = 1-12 C (cyclo)alkyl (optionally having non-neighboring CH₂ groups replaced by O and/or a 4-12C (hetero)aryl (optionally substituted by 1-10C alkyl or alkoxy (optionally having non-neighboring CH₂ groups replaced by O, S, C=O or carbonyl)));

X = a reactive leaving group;

Y = F, Cl, Br or I; and

n = 1-10

An INDEPENDENT CLAIM is included for the resulting tert amine compounds having a purity (as determined by ¹H-nuclear magnetic resonance and/or high performance liquid chromatography) of greater than 99.5 %.

USE - The process is useful for the production of tertiary amines, useful as additives and precursors for the production of pharmaceuticals and agrochemicals, and for use in organic and polymeric light emitting diodes.
ADVANTAGE - The process has improved regioselectivity. (Dwg.0/0)

Manual Codes :

CPI: B06-H B07-H B08-H B10-A15 B10-B01A B10-B02A B10-B03A B10-B04A C06-H C07-H C08-H C10-A15 C10-B01A C10-B02A C10-B03A C10-B04A E06-H E07-H E08-H E10-A15A E10-A15E E10-B01A E10-B02A2 E10-B03A3 E10-B04A1 E11-F07A L04-A04 L04-E03 N02-C N02-F N05-B N07-D08A
EPI: U12-A01A1

Update Basic :

2003-43

Update Basic (Monthly) :

2003-07

Update Equivalents :

2003-43; 2004-51

Update Equivalents (Monthly) :

2003-07; 2004-08



⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 101 53 450 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 101 53 450.7
㉑ Anmeldetag: 30. 10. 2001
㉒ Offenlegungstag: 22. 5. 2003

⑤ Int. Cl. 7:
C 07 B 43/04
C 07 C 209/10
C 07 C 211/54
C 07 C 211/61
C 07 D 213/74
C 07 D 215/38
C 07 D 307/66
C 07 D 333/20
C 07 D 207/34
C 07 D 241/54
C 07 D 239/42
C 07 D 241/20

DE 101 53 450 A 1

㉓ Anmelder:
Covion Organic Semiconductors GmbH, 65929
Frankfurt, DE

㉔ Erfinder:
Stöbel, Philipp, Dr., 65929 Frankfurt, DE; Spreitzer,
Hubert, Dr., 68519 Viernheim, DE; Becker, Heinrich,
Dr., 61479 Glashütten, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Arylaminen

⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung tertiärer Amine durch Umsetzung sekundärer Amine mit Aromaten oder Heteroaromaten in Gegenwart einer Base und einer Nickel- oder Palladiumverbindung sowie eines oder mehrerer Phosphine(e), ausgewählt aus der Gruppe der Halogen-Phosphine, der Dihalogen-Phosphine, der Alkoxy- und/oder Aryloxy-Phosphine, der Dialkoxy- und/oder Diaryloxy-Phosphine, in einem inerten Lösungsmittel.

Derartige aromatische oder heteroaromatische Amine spielen eine bedeutende Rolle in der Industrie, so als Hilfsmittel bzw. in Vorprodukten für Pharmaka und Agrochemikalien, und in diversen Fein- und Elektronikchemikalien; vor allem in dem stark wachsenden Feld der organischen Halbleiter, insbesondere in organischen bzw. polymeren Leuchtdioden, organischen Solarzellen, organischen ICs.

DE 101 53 450 A 1

Beschreibung

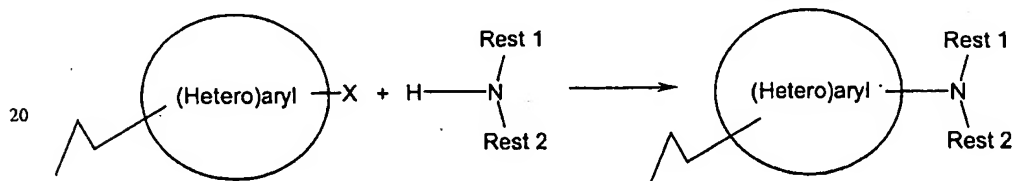
[0001] Aromatische oder heteroaromatische Amine spielen eine bedeutende Rolle in der Industrie, so als Hilfsmittel bzw. in Vorprodukten für Pharmaka und Agrochemikalien, und in diversen Fein- und Elektronikchemikalien um nur einige Anwendungsfelder zu nennen. Vor allem auch in dem stark wachsenden Feld der organischen Halbleiter (z. B. Anwendungen in organischen bzw. polymeren Leuchtdioden, organischen Solarzellen, organischen ICs) sind gerade diese Verbindungen von herausragender Bedeutung.

[0002] Für die Herstellung sind verschiedene Alternativen bekannt, die jedoch nicht für alle Fälle eine ökonomisch und ökologisch befriedigende Lösung bieten.

[0003] Die direkte Verknüpfung eines Amins mit einem Arylhalogenid, in einer sogenannten C-N-Kupplungsreaktion, wird häufig verwendet (vgl. Schema 1).

Schema 1

Allgemeine Reaktionsgleichung einer C-N-Kupplungsreaktion



[0004] Obwohl diese Reaktion schon seit etlichen Jahren erforscht wird, mangelt es immer noch an einem industriell tauglichen Verfahren. Erste Ansätze in diese Richtung wurden von der Arbeitsgruppe um Buchwald et al., der Fa. Tosoh und der Fa. Du Pont de Nemours gemacht. Diese Arbeiten (vgl. US 5576460, EP-A-0 802 173 und WO 01/40147) bilden den nächstliegenden Stand der Technik zur vorliegenden Anmeldung, und werden hiermit via Zitat als Bestandteil der Anmeldung betrachtet, um die dort gemachten ausführlichen Beschreibungen zum allgemeinen Stand der Technik bezüglich Aminierungs- bzw. C-N-Kupplungsreaktionen nicht zu wiederholen.

[0005] Buchwald et al. konnten in US 5576460 zeigen, daß durch die Umsetzung eines entsprechenden Halogenaromaten oder Halogenheteroaromaten mit einem entsprechenden primären bzw. sekundären Amin in Gegenwart einer Base, einer Palladiumverbindung, und gegebenenfalls eines tertiären Phosphins in einem Lösemittel sekundäre bzw. tertiäre Amine erhalten werden. So können unter diesen industrietauglichen Bedingungen Umsatzgrade von bis zu 90% erreicht werden.

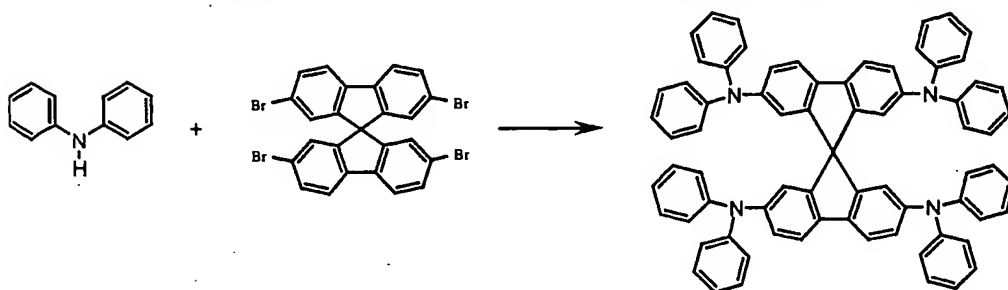
[0006] In der Anmeldung WO 01/40147 konnte gezeigt werden, daß C-N-Kupplungen auch durch Phosphinnoxide sekundärer Phosphine der allgemeinen Formel H(O)PR_2 katalysiert werden. Das Phosphinoxid kann als solches in den Prozeß eingebracht werden oder es wird vor der Zugabe zu den Reaktanden durch Hydrolyse mit Wasser aus entsprechenden hydrolyselabilen Phosphinoxid-Vorstufen dargestellt. Es werden für die Umsetzung von Chloraromaten mit primären Alkyl- und Arylaminen bzw. mit sekundären Alkylaminen Umsätze von bis zu 67% beschrieben, wobei keine Angaben zur Kupplung von Halogenaromaten, insbesondere von Bromaromaten, mit Diarylaminen gemacht werden (vgl. auch Tabelle 1, Experimenteller Teil in WO 01/40147).

[0007] In EP-A-0 802 173 konnte gezeigt werden, daß die Kupplung sekundärer Amine mit entsprechenden Halogenaromaten oder Halogenheteroaromaten unter Verwendung von tertiären Phosphinen, insbesondere Trialkylphosphinen mit großem Kegelwinkel (Tolman-Winkel), zu noch besseren Ergebnissen führt. Setzt man als Trialkylphosphin mit großem Kegelwinkel z. B. Tri-tert-butylphosphin ein, werden technisch verwertbare Umsätze von bis zu 97% (vgl. insbesondere Beispiele 14, 20-24, 34, 40, und 47 in EP-A-0 802 173) erreicht.

[0008] Für viele einfache Umsetzungen könnten die in EP-A-0 802 173 gefundenen und publizierten Bedingungen ausreichen, um ökonomisch sinnvolle Verfahren zu entwickeln. Problematisch ist jedoch die Darstellung multifunktionaler Verbindung. Multifunktional im Sinne dieser Anmeldung soll bedeuten, daß eine Verbindung mehrere (z. B. zwei, drei, vier, fünf, usw.) gleiche oder gleichartige funktionelle Einheiten (Zentren) enthält, die in der entsprechenden Umsetzung alle in der gleichen Weise zu einem Produktmolekül reagieren. Mit der Umsetzung von multifunktionalen Verbindungen ist hier zunächst die Umsetzung einer multifunktionalen Verbindung mit mehreren monofunktionalen Verbindungen zu einer definierten "niedermolekularen" Verbindung gemeint (vgl. Schema 2).

Schema 2

Beispiel für die Umsetzung einer multifunktionellen Verbindung (4 Zentren)

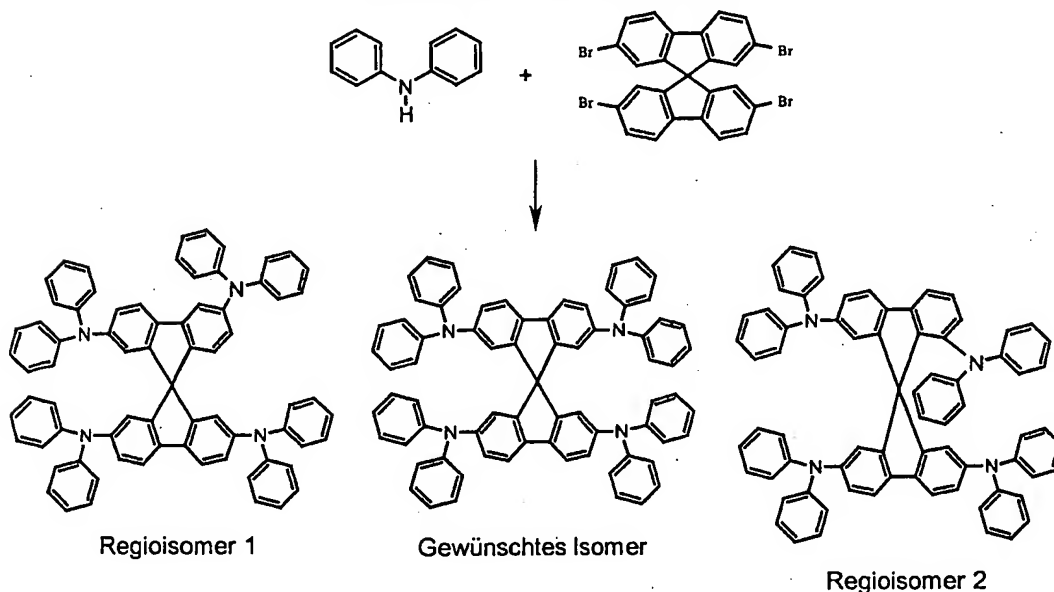


[0009] Bei der Darstellung multifunktionaler Verbindungen können selbst Umsatzzgrade von bis zu 99% bei Regio-Selektivitäten von bis zu 99% zu deutlichen Problemen führen.

[0010] Abweichungen von der vorgegebenen Regio-Chemie der Verknüpfung sind typische Nebenreaktionen der genannten Verfahren. Sie ergeben sich dadurch, daß die neu zu knüpfende C-N-Bindung nicht die Position einnimmt, die ehemals das Halogenatom des eingesetzten Halogenaromaten bzw. Halogenheteroaromaten einnahm, sondern daß die neu geküpfte C-N-Bindung um eine Position verschoben gebildet wird (vgl. Schema 3).

Schema 3

Beispiel für die Bildung von Regioisomeren



[0011] So führt beim Beispiel aus Schema 2 und 3 eine beispielhafte Umsatzrate (pro Einzelschritt) von 99% mit einer jeweiligen Regio-Selektivität von angenommenen 99% (d. h. pro Einzeladdition $0.99 \times 0.99 = 98\%$ Ausbeute an gewünschtem Substitutionsmuster) zu einer Gesamtausbeute von ca. 92%. Erfahrungsgemäß stellen die im obigen Beispiel genannten Umsatzzgrade von bis zu 99% bei Regio-Selektivitäten von bis zu 99% bei Verwendung der in US 5576460 und EP-A-0 802 173 beschriebenen Verfahren herausragende Einzelfälle dar, die in der Praxis nur bei ausgewählten Substraten, insbesondere bei solchen, die die Bildung von Regio-Isomeren durch sterische Gruppenhäufung unterdrücken (s. Beispiel 47 in EP-A-0 802 173), erreicht werden.

[0012] Die relativ hohe Ausbeute ist jedoch angesichts von Reinheitsanforderungen von +99.9% in z. B. elektronischen Anwendungen immer noch unbefriedigend, da die Aufreinigung bedingt durch die hohe Zahl verschiedener Nebenkomponenten, insbesondere der Regio-Isomere, die ein sehr ähnliches Kristallisationsverhalten wie das gewünschte Isomere zeigen, sehr aufwendig ist und sich stark ausbeutemindernd auswirkt (vgl. vorliegende Beschreibung Tabelle 1). Das oben dargelegte Beispiel zeigt klar auf, daß die Anwendung der genannten Verfahren für die Synthese hochreiner, multifunktionaler Verbindungen unzureichend ist.

[0013] Nachteilig an den nach EP-A-0 802 173 verwendeten tertiären Phosphinen in den Katalysatorsystemen ist ihre große Luftempfindlichkeit, die beim Tri-tert-butylphosphin so ausgeprägt ist, daß es bei Exposition dieses Phosphins an Luft zu einer spontanen Selbstentzündung kommen kann. Gerade bei technischen Anwendungen sind hier ganz besondere Vorkehrungen beim Umgang mit dieser Verbindung zu treffen, welche – neben dem ohnehin hohen Preis dieser Verbindung – einem Einsatz im größeren Maßstab entgegenstehen.

[0014] Es ist auf Grund des oben gesagten offensichtlich, daß die aufgezeigten C-N-Kupplungsverfahren einerseits

prinzipiell gut zur Darstellung entsprechender Arylamine geeignet sind, andererseits die bisherigen Methoden aber für bestimmte Belange (mehrere Reaktionszentren, multifunktionell) noch unzureichend sind. Dementsprechend besteht ein deutlicher Bedarf an Verbesserung des oben gezeigten Stands der Technik.

[0015] Es wurde nun überraschend gefunden, daß die oben im Stand der Technik aufgezeigte C-N-Kupplungsreaktion durch eine klar definierte Änderung entscheidend verbessert werden kann, so daß die oben aufgezeigten Probleme gelöst werden können.

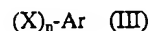
[0016] Das neue, erfindungsgemäße Verfahren beschreibt ein Verfahren zur Herstellung tertiärer Amine der Formel (I)



durch Umsetzung sekundärer Amine der Formel (II)



mit Aromaten oder Heteroaromaten der Formel (III)



in Gegenwart einer Base und

einer Nickel- oder Palladiumverbindung und

eines oder mehrerer Phosphin(e) ausgewählt aus der Gruppe Halogen-Phosphine der allgemeinen Formel $\text{Y-PR}_4\text{R}_5$, Dihalogen-Phosphine der allgemeinen Formel $(\text{Y})_2\text{PR}_4$, Alkoxy- und/oder Aryloxy-Phosphine der allgemeinen Formel $\text{R}_3\text{O-PR}_4\text{R}_5$, Dialkoxy- und/oder Diaryloxy-phosphine der allgemeinen Formel $(\text{R}_3\text{O})_2-\text{PR}_4$, sowie Mischungen derselben untereinander,

in einem inerten Lösungsmittel.

[0017] Aromaten- bzw. Heteroaromaten $(\text{X})_n-\text{Ar}$ im Sinne dieser Anmeldung sind Aromaten mit 6 bis 40 C-Atomen und/oder Heteroaromaten mit 2 bis 40 C-Atomen, welche beide mit einem oder auch mehreren linearen, verzweigten oder cyclischen Alkyl- bzw. Alkoxyresten mit 1 bis 20 C-Atomen, bei denen wiederum eine oder mehrere CH_2 -Gruppen die nicht aufeinander folgen durch O, S, C=O, oder eine Carboxygruppe ersetzt sein können, unsubstituierten C-4 bis C-20 Aryl- oder Heteroarylresten, Fluor, Cyano, Nitro substituiert sein können bzw. auch unsubstituiert sein können. Verbindungen, die bevorzugt verwendet werden können, sind die entsprechenden substituierten oder unsubstituierten Derivate von Benzol, Naphthalin, Anthracen, Pyren, Biphenyl, Fluoren, Spiro-9,9'-bifluoren, Phenanthren, Triptycen, Pyridin, Furan, Thiophen, Pyrrol, Chinolin, Chinoxalin, Pyrimidin und Pyrazin.

[0018] Monofunktionelle Aromaten zeichnen sich durch $n = 1$ aus, polyfunktionelle durch $n > 1$, bevorzugt aber n kleiner gleich 10. Bevorzugt steht n für eine ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10, insbesondere bevorzugt für eine ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5 oder 6.

[0019] Die funktionelle Gruppe X in den Aryl- oder Heteroarylverbindungen ist eine für die beschriebene Umsetzung geeignete reaktive Abgangsgruppe. Dies ist bevorzugt Chlor, Brom, Iod, Methylsulfonat, Tosylat, Triflat, Nonaflat bzw. eine Diazoniumsalz-Gruppierung.

[0020] Bei den erfindungsgemäß eingesetzten sekundären Aminen des Typs $\text{H-NR}_1\text{R}_2$ sind die Reste R_1 und R_2 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden und stehen für einen linearen, verzweigten, mono-, bi-, tri oder poly-cyclischen Aliphaten mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei der Stickstoff Bestandteil des Ringsystems sein kann, und bei denen wiederum eine oder mehrere CH_2 Gruppen die nicht aufeinander folgen durch NR_4 , O, S, C=O, oder eine Carboxygruppe ersetzt sein können, und Aromaten mit 6 bis 40 C-Atomen bzw. Heteroaromaten mit 2 bis 40 C-Atomen, welche beide mit einem oder auch mehreren linearen, verzweigten oder cyclischen Alkyl- bzw. Alkoxyresten mit 1 bis 20 C-Atomen, bei denen wiederum eine oder mehrere CH_2 Gruppen die nicht aufeinander folgen durch O, S, C=O, oder eine Carboxygruppe ersetzt sein können, unsubstituierten C-4 bis C-20 Aryl- oder Heteroarylresten, Fluor, Cyano, Nitro substituiert sein können bzw. auch unsubstituiert sein können.

[0021] Bevorzugte Alkylreste bei R_1 und R_2 sind Methyl-, Ethyl-, Propyl-, iso-Propyl-, Butyl-, iso-Butyl-, sec-Butyl-, tert-Butyl-, Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptyl-, N-Methylpiperazinyl- und Morpholino-Reste.

[0022] Bevorzugte Aryl- bzw. Heteroarylrestereste bei R_1 und R_2 sind die entsprechenden substituierten oder unsubstituierten Derivate von Benzol, Naphthalin, Anthracen, Pyren, Biphenyl, Fluoren, Spiro-9,9'-bifluoren, Phenanthren, Triptycen, Pyridin, Furan, Thiophen, Pyrrol, Chinolin, Chinoxalin, Pyrimidin und Pyrazin.

[0023] Die Basen werden analog den Anmeldungen US 5576460 und EP-A-0 802 173 verwendet. Es werden sowohl anorganische Basen, insbesondere Alkali- und Erdalkalimetallcarboxylate, -carbonate, -hydrogencarbonate und -phosphate wie Natrium- und Kaliumacetat, -carbonat und -phosphat eingesetzt als auch organische Base, insbesondere Metall-Alkoholate des Typs MO-R_3 , wobei M ein elektropositives Metall, bevorzugt Lithium-, Natrium-, Kalium-, Magnesium- und Zinkist, und R_3 ein einfacher linearer oder verzweigter Alkyl-Rest mit 1 bis 12 C-Atomen, bevorzugt Methyl-, Ethyl-, Propyl-, iso-Propyl-, Butyl-, sec-Butyl-, iso-Butyl-, tert-Butyl-, tert-Pentyl-, tert-Hexyl- oder ein einfacher Aryl-Rest mit 6 bis 12 C-Atomen, der bevorzugt Phenyl ist, verwendet.

[0024] Besonders bevorzugt wird als Base das Metall-Alkoholat Natrium-tert-butanolat verwendet. Gegebenenfalls können Mischungen der Basen verwendet werden.

[0025] Bei dem eingesetzten Phosphin handelt es sich um eines oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe der Halogen-Phosphine des Typs $\text{Y-PR}_4\text{R}_5$, der Dihalogen-Phosphine des Typs $(\text{Y})_2-\text{PR}_4$, der Alkoxy- und/oder Aryloxy-Phosphine des Typs $\text{R}_3\text{O-PR}_4\text{R}_5$, der Dialkoxy- und/oder Diaryloxy-Phosphine des Typs $(\text{R}_3\text{O})_2-\text{PR}_4$, sowie Mischungen derselben untereinander.

[0026] Die Reste R_4 und R_5 sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden und stehen für einen linearen, verzweigten oder mono-, di- oder tricyclischen Alkyl-Rest mit 1 bis 12 C-Atomen, bei denen wiederum eine oder mehrere CH_2

Gruppen die nicht aufeinander folgen durch O ersetzt sein können, bzw. einem Aryl- bzw. Heteroaryl-Rest mit 4 bis 12 C-Atomen, welche mit einem oder auch mehreren linearen, verzweigten oder cyclischen Alkyl- bzw. Alkoxyresten mit 1 bis 10 C-Atomen, bei denen wiederum eine oder mehrere CH₂ Gruppen die nicht aufeinander folgen durch O, S, C=O, oder eine Carboxygruppe ersetzt sein können, substituiert sein können. Innerhalb der Alkylreste R₄ und R₅ sind Methyl-, Ethyl-, Propyl-, iso-Propyl-, Butyl-, iso-Butyl-, sec-Butyl-, tert-Butyl-, tert Pentyl-, tert Hexyl-, Cyclopentyl- und Cyclohexyl-Reste bevorzugt.

[0027] Innerhalb der Aryl- bzw. Heteroarylreste R₄ und R₅ sind Phenyl-, o-Tolyl-, 2,6-Dimethylphenyl-, Mesityl-, 2-Iso-propylphenyl-, 2,6-Di-isopropylphenyl-, 2-Tertbutylphenyl-, 2-Methoxyphenyl, 2,6-Dimethoxyphenyl-, 2,4,6-Trimethoxyphenyl und 2-Biphenyl-Rest bevorzugt.

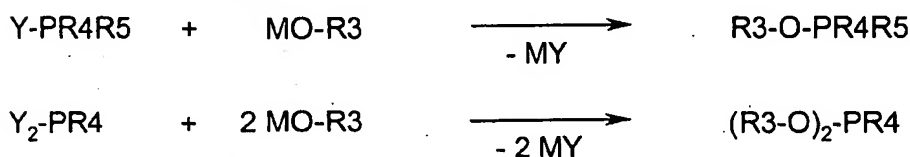
[0028] Die Gruppe Y steht für Halogen, vorzugsweise Fluor, Chlor, Brom oder Iod.

[0029] Das hier beschriebene Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß als Phosphin ein Halogen-Phosphin des Typs Y-PR₄R₅ bzw. ein Dihalogen-Phosphin des Typs Y₂-PR₄ eingesetzt werden kann, es ist aber wie oben beschreiben nicht darauf beschränkt.

[0030] Unter den Reaktionsbedingungen unterliegen die Halogen-Phosphine bzw. die Dihalogen-Phosphine möglicherweise in Situ, durch salzmetathetische Reaktion mit der zugesetzten Base (Metall-Alkoholat, MO-R₃), einer Umwandlung zu Alkoxy-, Aryloxy-, Dialkoxy- bzw. Diaryloxy-Phosphinen, gemäß Schema 4:

Schema 4

Mögliche salzmetathetische Reaktion der Halogenposphine mit den Basen



[0031] Derartige Alkoxy-, Aryloxy-, Dialkoxy- bzw. Diaryloxy-Phosphine sind ebenfalls erfindungsgemäß und Bestandteil dieser Beschreibung, unabhängig davon, ob sie in Situ im Reaktionsgemisch gebildet werden, sie vorab durch Umsetzung eines Halogen-Phosphins des Typs Y-PR₄R₅ oder eines Dihalogen-Phosphins des Typs Y₂-PR₄ mit einem Metall-Alkoholat MO-R₃ erzeugt und dann dem Reaktionsgemisch zugesetzt werden, oder ob sie als solche in Reinsubstanz eingesetzt werden.

[0032] Bevorzugt werden als Halogen-Phosphine Chlor-di(iso-propyl)phosphin, Chlor-di(iso-butyl)phosphin, Chlor-di(tert-butyl)phosphin, Chlor-di(cyclohexyl)phosphin, Chlor-di(o-tolyl)phosphin, Chlor-di(mesityl)phosphin, Chlor-bis(2-methoxyphenyl)phosphin, Chlor-bis(2,4,6-trimethoxyphenyl)phosphin bzw. die analogen/abgeleiteten Alkyloxy- bzw. Aryloxy-Phosphine und als Dihalogen-Phosphine Dichlor-iso-propylphosphin, Dichlor-iso-butylphosphin, Dichlor-tert-butylphosphin, Dichlor-cyclohexylphosphin, Dichlor-o-tolylphosphin, Dichlor-mesitylphosphin, Dichlor-2-methoxyphenylphosphin, Dichlor-2,4,6-trimethoxyphenylphosphin bzw. die analogen/abgeleiteten Dialkyloxy- bzw. Diaryloxy-Phosphine verwendet.

[0033] Besonders bevorzugte verwendete Halogen-Phosphine sind Chlor-di(iso-propyl)phosphin, Chlor-di(tert-butyl)phosphin und Chlor-bis(2,4,6-trimethoxyphenyl)phosphin bzw. die analogen/abgeleiteten Alkyloxy- bzw. Aryloxy-Phosphine und besonders bevorzugte verwendete Dihalogen-Phosphine sind Dichlor-iso-propylphosphin, Dichlor-tert-butylphosphin, Dichlor-2,4,6-trimethoxyphenylphosphin bzw. die analogen/abgeleiteten Dialkyloxy- bzw. Diaryloxy-Phosphine.

[0034] Die erfindungsgemäße Nickelverbindung bedeutet eine Nickel-(II)-verbindungen, bevorzugt Nickel-(II)-halogenide, Nickel-(II)-biscarboxylate, Nickel-(II)-ketonate, oder daraus ableitbare Komplexe wie Olefinnickel-(II)-halogenide, Allylnickel-(II)-halogenide bzw. auch disperses oder kolloidales metallisches Nickel geträgert oder ungeträgert oder auch weitere Nickel-(0)-verbindungen.

[0035] Die erfindungsgemäße Palladiumverbindung bedeutet eine Palladium-(II)-verbindungen, bevorzugt Palladium-(II)-halogenide, Palladium-(II)-biscarboxylate, Palladium-(II)-ketonate, oder einfache daraus ableitbare Komplexe wie Nitrilpalladium-(II)-halogenide, Olefinpalladium-(II)-halogenide, Allylpalladium-(II)-halogenide bzw. auch disperses oder kolloidales metallisches Palladium geträgert oder ungeträgert oder auch weitere Palladium-(0)-verbindungen.

[0036] Besonders bevorzugt werden als Palladiumverbindung Palladium-(II)-acetat oder Tris-(dibenzylidenacetone)-dipalladium (0)(Pd₂(dba)₃ bzw. Pd₂(dba)₃ × CHCl₃) verwendet werden.

[0037] Als Lösemittel werden inerte Lösemittel verwendet, d. h. bevorzugt aprotische Lösemittel, besonders bevorzugt aromatische Lösungsmittel wie Toluol, die isomeren Xylole, beziehungsweise Mischungen dieser, Ether, cyclische Ether und Polyether wie Di-isopropylether, Methyl-tert-butylether, Di-n-butylether, Anisol, Tetrahydrofuran, Dioxan, Di-, Tri- und Tetraethylenglykoldimethyl- bzw. ethylether und Oligo- bzw. Polyethylenglykoldimethyl- bzw. ethylether, N,N-Dialkylcarbonsäureamide und N-Alkyl lactone wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid oder N-Methylpyrrolidin-2-on. Gegebenenfalls werden auch Mischungen dieser Lösemittel eingesetzt.

[0038] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die Nickel- oder Palladiumverbindung in der Regel in einer Menge von 0.00001 mol-% bis 10 mol-% (Nickel bzw. Palladium) bezogen auf die Menge zu schließender C-N-Verknüpfungen eingesetzt. Bevorzugt ist hier der Bereich von 0.001% bis 5%, besonders bevorzugt der Bereich von 0.01% bis 2.5%.

[0039] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren beträgt das molare Verhältnis der Nickel- bzw. Palladiumverbindung zum Halogen-Phosphin der allgemeinen Formel Y-PR₄R₅, zum Dihalogen-Phosphin der allgemeinen Formel Y₂PR₄, zum Alkoxy- bzw. Aryloxy-Phosphin der allgemeinen Formel R₃O-PR₄R₅ oder zum Dialkoxy- bzw. Diaryloxy-phosphins der allgemeinen Formel (R₃O)₂-PR₄ zwischen 0.5 bis 20 und bevorzugt 1 bis 8.

[0040] Die Base, insbesondere das Metallalkoholat M-OR₃, wird in der Regel zwischen 0.5 und 10 Äquivalenten, be-

zogen auf die Menge zu schließender C-N-Verknüpfungen eingesetzt. Bevorzugt ist hier der Bereich zwischen 0.8 und 5 Äquivalenten, besonders bevorzugt zwischen 0.8 bis 3 Äquivalenten.

[0041] Die Konzentration der Reaktanden im Lösemittel hängt natürlich von der speziellen Reaktion ab. Bevorzugt findet die Reaktion jedoch im Bereich von 0.1 mol/l bis zu 5 mol/l bezogen auf die Menge zu schließender C-N-Verknüpfungen statt.

[0042] Die erfindungsgemäße Reaktion ist thermisch aktiviert und findet daher in der Regel im Temperaturbereich oberhalb Raumtemperatur statt, bevorzugt von 40° bis 200°C, besonders bevorzugt von 60° bis 180°C, ganz besonders bevorzugt von 80° bis 160°C.

[0043] Die erfindungsgemäße Reaktion läuft in der Regel in 10 Minuten bis zu 48 h (Stunden), bevorzugt in 1 h bis zu 6 h, ab.

[0044] Gegebenenfalls können zur Homogenisierung des Reaktionsgemischs inerte Mahlkörper z. B. Metall-, Glas-, Keramikugeln oder Raschig- oder Pallringe zugesetzt werden.

[0045] Das erfindungsgemäße Verfahren ist für die Darstellung von definierten Verbindungen bestens geeignet ohne jedoch auf die beschränkt zu sein. Bei Verwendung geeigneter Edukte, wie z. B. Diamine oder Di-Halogenarylene, kann es auch zur Synthese oligomerer oder polymerer Verbindungen eingesetzt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren zeigt folgende überraschende Vorteile:

- Die verwendeten Halogen-, Dihalogen-, Alkyloxy-, Aryloxy-, Dialkyloxy-, bzw. Dialkyloxy-Phosphine zeigen bei Exposition an Luft kein pyrophores Verhalten, sie sind je nach organischem Rest zum Teil gegenüber atmosphärischem Sauerstoff und Wasser stabil. Dies ist insbesondere bei einem technischen Einsatz in Explosionsschutzzone von erheblichem Vorteil gegenüber bekannten Verfahren.

- Die verwendeten Halogen-, Dihalogen-, Alkoxy-, Aryloxy-, Dialkoxy-, bzw. Dialkoxy-Phosphine sind zum Teil nach einfachen Literaturbekannten Verfahren kostengünstig darstellbar oder aber zum Teil auch kommerziell erhältlich.

- Aufgrund der hohen Umsätze werden hohe Ausbeuten an Rohprodukten erreicht.

- Bedingt durch den geringen Anteil an Nebenprodukten, insbesondere durch den geringen Anteil durch Destillation und/oder Kristallisation nur schwer abtrennbarer Regio-Isomere, ist die Ausbeute an Produkten mit einer Reinheit > 99.5% bzw. hochreiner Produkte mit einer Reinheit von > 99.9% deutlich größer als bei Verwendung bereits bekannter Verfahren (s. Tabelle 1, Experimenteller Teil dieser Anmeldung).

[0046] Die nach dem hier beschriebenen Verfahren erzielten Reinheiten sind mit bisher beschriebenen Verfahren nicht oder nur mit aufwendigen Reinigungsschritten zu erzielen, dem entsprechend sind Verbindungen erhalten nach dem hier beschriebenen Verfahren deren Reinheit mehr als 99.5% beträgt Bestandteil dieser Erfindung.

[0047] Ebenso sind Verbindungen erhalten nach dem hier beschriebenen Verfahren, dadurch gekennzeichnet, daß der prozentuale Anteil (mittels ¹H-NMR und/oder HPLC bestimmt) an möglichen Regio-Isomeren, die im Verlauf der C-N-Kupplung gebildet werden können, weniger als 1% bezogen auf das erwartete Isomere beträgt Bestandteil dieser Erfindung.

[0048] Die beschriebene Erfindung wird durch die nachfolgend aufgeführten Beispiele erläutert, ist aber keinesfalls auf diese beschränkt, sondern kann durch den Fachmann natürlich einfach auf die oben aufgezeigten bzw. in der zitierten Literatur beschriebenen Systeme übertragen werden.

Synthese der Arylamine

[0049] Die nachfolgenden Synthesen wurden bis zur Aufarbeitung unter einer trockenen Rein-Stickstoffatmosphäre oder -Argonatmosphäre unter Verwendung trockener Lösungsmittel durchgeführt. Die verwendeten Edukte [Natrium-tert-butanolat, Palladium(II)acetat, Chlor-di-tert-butylphosphin, Diphenylamin, 1-Naphthylphenylamin, Bis(4-methoxyphenyl)amin] wurden bei ALDRICH bezogen und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Das 2,2',7,7'-Tetrabrom-9,9'-spirobifluoren (Reinheit > 99.7%) wurde nach R. Wu, J. S. Schumm, D. L. Pearson, J. M. Tour, J. Org. Chem., 1996, 61, 6906-6921 und entsprechender Reinigung durch Umkristallisation aus Dioxan erhalten.

[0050] Die strukturelle Integrität der Produkte wurde via ¹H-NMR-Spektroskopie festgestellt, die Reinheit der Produkte wurde mittels HPLC bestimmt.

Beispiel 1

2,2',7,7'-Tetrakis-(N,N'-diphenylamino)spiro-9,9-bifluoren

[0051] Eine entgaste Suspension von 31.6 g (50 mmol) 2,2',7,7'-Tetrabrom-9,9'-spirobifluoren und 30.3 g (315 mmol) Natrium-tert-butanolat in 400 ml Toluol wurde mit 361 mg = 380 µl (2 mmol) Chlor-tert-butylphosphin versetzt. Nach 5 minütigem Rühren wurde die Reaktionsmischung mit 225 mg (1 mmol) Palladium(II)acetat und dann mit 38.1 g (225 mmol) Diphenylamin versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf 60°C wurden 500 ml Wasser zugegeben und 1 h nachgerührt. Das ausgefallene Produkt wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und anschließend im Vakuum bei 80°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Durch Einengen der organischen Phase auf 100 ml und Abfiltrieren des ausgefallenen Niederschlags wurde eine zweite Produktfraktion erhalten.

[0052] Die vereinigten Produktfraktionen wurden aus Dioxan (2.2 ml/l g) unter Zusatz von wenig Hydrazinhydrat bis zur gewünschten Reinheit umkristallisiert und dann im Hochvakuum sublimiert (p = 5 × 10⁻⁵ mbar, T = 375°C) (s. Tabelle 1).

¹H-NMR (0.8 ml CDCl₃ mit 30 µl Hydrazinhydrat): 7.44 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, H₄, 4 H), 7.20-7.16 (m, 16 H), 6.99-6.95 (m, 24 H), 6.91 (dd, ³J_{HH} = 8.2 Hz, ⁴J_{HH} = 2.0 Hz, H₃, 4 H), 6.68 (d, ⁴J_{HH} = 2.0 Hz, H₁, 4 H).

Beispiel 2

[0053] Durchführung analog zu Beispiel 1, mit dem Unterschied, daß das 2,2',7,7'-Tetrabrom-9,9'-spirobifluoren und das Diphenylamin vorgelegt wurden, und das Natrium-tert butanolat abschließend zugegeben wurde. Ausbeute/Reinheit s. Tabelle 1.

¹H-NMR: s. Beispiel 1

Beispiel 3

Vergleichsbeispiel zu Beispiel 1 nach EP-A-0 802 173

[0054] Durchführung analog zu Beispiel 1, mit dem Unterschied, daß das Chlor-di-tert-butylphosphin durch 405 mg (2 mmol) Tri-tert-butylphosphin ersetzt wurde. Ausbeute/Reinheit s. Tabelle 1.

¹H-NMR: s. Beispiel 1

Beispiel 4

Vergleichsbeispiel zu Beispiel 1 nach WO 01/40147

[0055] Durchführung analog zu Beispiel 1, mit dem Unterschied, daß als Phosphin Di-tert-butylphosphinoxid welches durch Hydrolyse von 361 mg = 380 µl (2 mmol) Chlor-tert-butylphosphin gemäß "Experiment 2 nach WO 01/40147" dargestellt wurde, eingesetzt wurde. Die Reaktionsmischung wurde Aufgrund des langsamen Reaktionsfortgangs 24 h unter Rückfluß erhitzt. Auch nach dieser Zeit wurde kein vollständiger Umsatz des 2,2',7,7'-Tetrabrom-9,9'-spirobifluoren erreicht, s. Tabelle 1.

Beispiel 5

2,2',7,7'-Tetrakis-(N-phenyl-N'-(1-naphthyl)amino)spiro-9,9'-bifluoren

[0056] Eine entgaste Suspension von 31.6 g (50 mmol) 2,2',7,7'-Tetrabrom-9,9'-spirobifluoren und 30.3 g (315 mmol) Natrium-tert-butanolat in 400 ml Toluol wurde mit 361 mg = 380 µl (2 mmol) Chlor-tert-butylphosphin versetzt. Nach 5 minütigem Rühren wurde die Reaktionsmischung mit 225 mg (1 mmol) Palladium(II)acetat und dann mit 49.3 g (225 mmol) 1-Naphthyl-phenylamin versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf 60°C wurden 500 ml Wasser zugegeben und 1 h nachgerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt und bis zur Trockene eingengt. Der Rückstand wurde in 500 ml Dichlormethan aufgenommen und unter Rühren langsam in 1000 ml Methanol eingetragen. Das so erhaltene Rohprodukt wurde abgesaugt, mit Methanol gewaschen, getrocknet, aus Dioxan (2.0 ml/1 g) unter Zusatz von wenig Hydrazinhydrat bis zur gewünschten Reinheit umkristallisiert und dann im Hochvakuum sublimiert ($p = 5 \times 10^{-5}$ mbar, $T = 405^{\circ}\text{C}$). Ausbeute/Reinheit s. Tabelle 1.

¹H-NMR (0.8 ml CDCl₃ mit 30 µl Hydrazinhydrat): 7.88–7.84 (m, 8 H), 7.75–7.73 (m, 4 H), 7.46–7.41 (m, 8 H), 7.34–7.26 (m, 8 H), 7.22–7.20 (m, 4 H), 7.12–7.08 (m, 8 H), 6.86–6.80 (m, 16 H), 6.77–6.74 (m, 4 H).

Beispiel 6

Vergleichsbeispiel zu Beispiel 5 nach EP-A-0 802 173

[0057] Durchführung analog zu Beispiel 4, mit dem Unterschied, daß das Chlor-di-tertbutylphosphin durch 405 mg (2 mmol) Tri-tert butylphosphin ersetzt wurde. Ausbeute/Reinheit s. Tabelle 1.

Beispiel 7

2,2',7,7'-Tetrakis-(N,N'-di(4-methoxy)phenylamino)spiro-9,9'-bifluoren

[0058] Eine entgaste Suspension von 31.6 g (50 mmol) 2,2',7,7'-Tetrabrom-9,9'-spirobifluoren und 30.3 g (315 mmol) Natrium-tert-butanolat in 400 ml Toluol wurde mit 361 mg = 380 µl (2 mmol) Chlor-tert-butylphosphin versetzt. Nach 5 minütigem Rühren wurde die Reaktionsmischung mit 225 mg (1 mmol) Palladium(II)acetat und dann mit 51.6 g (225 mmol) Bis(4-methoxyphenyl)amin versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf 60°C abkühlen wurden 500 ml Wasser zugegeben und 1 h nachgerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt und bis zur Trockene eingengt. Der Rückstand wurde in 500 ml Dichlormethan aufgenommen und unter Rühren langsam in 1000 ml Methanol eingetragen. Der so erhaltene Rohprodukt wurde abgesaugt, mit Methanol gewaschen, getrocknet, aus Dioxan (1.6 g/1 ml) unter Zusatz von Hydrazinhydrat bis zur gewünschten Reinheit umkristallisiert und anschließend im Hochvakuum unter Schmelzen getrocknet. Ausbeute und Reinheit s. Tabelle 1.

¹H-NMR (0.8 ml CDCl₃ mit 30 µl Hydrazinhydrat): 7.35 (d, ³J_{HH} = 10.4 Hz, H4, 4 H), 6.92–6.89 (m, 16 H), 6.79 (dd, ³J_{HH} = 10.4 Hz, ⁴J_{HH} = 2.5 Hz, H3, 4 H), 6.77–6.73 (m, 16 H), 6.54 (d, ⁴J_{HH} = 2.5 Hz, H1, 4 H), 3.69 (s, CH₃, 24 H).

- 5 [0059] Durchführung analog zu Beispiel 6, mit dem Unterschied, daß das Chlor-di-tert-butylphosphin durch 405 mg (2 mmol) Tri-tert-butylphosphin ersetzt wurde. Ausbeute/Reinheit s. Tabelle 1.

Tabelle 1

Ausbeuten und Zusammensetzung der Produkte aus den Beispielen 1-8

Bsp.	Ausbeute Rohprodukt	Reinheit Rohprodukt	Regio- Isomer 1	Regio- Isomer 2	Zahl der Umkristall- isationen	Endausbeute bei einer Reinheit
1	48.2 g = 97.7 %	98.81 %	0.26 %	0.09 %	3	83.4 %, > 99.9 %
2	47.9 g = 97.3 %	98.64 %	0.27 %	0.09 %	4	79.8 %, > 99.9 %
3	45.8 g = 93.1 %	96.44 %	0.71 %	0.25 %	9	67.3 %, > 99.9 %
4	Reaktionsmischung enthielt ca. 56 % des Produkts, Aufarbeitung wurde nicht durchgeführt					
5	56.4 g = 95.2 %	95.97 %	0.86 %	0.33 %	3	84.1 %, > 99.5 %
6	52.2 g = 88.0 %	96.31 %	1.58 %	0.49 %	7	57.9 %, > 99.5 %
7	57.9 g = 94.6 %	98.06 %	0.38 %	0.08 %	2	76.3 %, > 99.9 %
8	48.3 g = 83.5 %	97.10 %	1.19 %	0.29 %	5	51.9 %, > 99.9 %

Patentansprüche

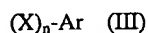
1. Verfahren zur Herstellung tertiärer Amine der Formel (I)



durch Umsetzung sekundärer Amine der Formel (II)



mit Aromaten oder Heteroaromaten der Formel (III)



in Gegenwart einer Base und einer Nickel- oder Palladiumverbindung und eines oder mehrerer Phosphin(e) ausgewählt aus der Gruppe der Halogen-Phosphine der allgemeinen Formel $\text{Y}-\text{PR}_4\text{R}_5$, der Dihalogen-Phosphine der allgemeinen Formel $(\text{Y})_2\text{PR}_4$, der Alkoxy- und/oder Aryloxy-Phosphine der allgemeinen Formel $\text{R}_3\text{O}-\text{PR}_4\text{R}_5$, der Dialkoxy- und/oder Diaryloxy-phosphine der allgemeinen Formel $(\text{R}_3\text{O})_2\text{PR}_4$, sowie Mischungen derselben untereinander, in einem inerten Lösungsmittel, wobei die Reste und Indizes folgende Bedeutung haben:

Ar sind gleich Aromaten mit 6 bis 40 C-Atomen, Heteroaromaten mit 2 bis 40 C-Atomen, welche beide mit einem oder auch mehreren linearen, verzweigten oder cyclischen Alkyl- bzw. Alkoxyresten mit 1 bis 20 C-Atomen, bei denen wiederum eine oder mehrere CH_2 Gruppen die nicht aufeinander folgen durch O, S, C=O, oder eine Carboxygruppe ersetzt sein können, unsubstituierten C-4 bis C-20 Aryl- oder Heteroarylresten, Fluor, Cyano, Nitro substituiert sein können oder auch unsubstituiert sein können,

R1, R2 sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, linearen, verzweigten, mono-, bi-, tri- oder poly-cycli-

- schen Aliphaten mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei der Stickstoff Bestandteil des Ringsystems sein kann und bei denen wiederum eine oder mehrere CH₂ Gruppen die nicht aufeinander folgen durch NR₄, O, S, C=O, oder eine Carboxygruppe ersetzt sein können, und Aromaten mit 6 bis 40 C-Atomen bzw. Heteroaromaten mit 2 bis 40 C-Atomen, welche mit einem oder auch mehreren linearen, verzweigten oder cyclischen Alkyl- bzw. Alkoxyresten mit 1 bis 20 C-Atomen, bei denen wiederum eine oder mehrere CH₂ Gruppen die nicht aufeinander folgen durch O, S, C=O, oder eine Carboxygruppe ersetzt sein können, unsubstituierten C-4 bis C-20 Aryl- oder Heteroarylresten, Fluor, Cyano, Nitro substituiert sein können bzw. auch unsubstituiert sein können,
- R₃ ist ein linearer oder verzweigter Alkyl-Rest mit 1 bis 12 C-Atomen oder ein Aryl-Rest mit 6 bis 12 C-Atomen, R₄, R₅ sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten einem linearen, verzweigten oder mono-, di- oder tricyclischen Alkyl-Rest mit 1 bis 12 C-Atomen, bei denen wiederum eine oder mehrere CH₂ Gruppen die nicht aufeinander folgen durch O ersetzt sein können, bzw. einem Aryl- bzw. Heteroaryl-Rest mit 4 bis 12 C-Atomen, welche mit einem oder auch mehreren linearen, verzweigten oder cyclischen Alkyl- bzw. Alkoxyresten mit 1 bis 10 C-Atomen, bei denen wiederum eine oder mehrere CH₂-Gruppen die nicht aufeinander folgen durch O, S, C=O, oder eine Carboxygruppe ersetzt sein können, substituiert sein können,
- X ist eine geeignete reaktive Abgangsgruppe,
- Y ist gleich Fluor, Chlor, Brom, Iod,
- n ist eine ganze Zahl von 1 bis 10.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Ar ein substituiertes oder unsubstituiertes Benzol, Naphthalin, Anthracen, Pyren, Biphenyl, Fluoren, Spiro-9,9'-bifluoren, Phenanthren, Triptycen, Pyridin, Furan, Thiophen, Pyrrol, Chinolin, Chinoxalin, Pyrimidin oder Pyrazin bedeutet.
 3. Verfahren gemäß Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkyl-, Aryl- bzw. Heteroarylreste R₁ und R₂ Methyl-, Ethyl-, Propyl-, iso-Propyl-, Butyl-, iso-Butyl-, sec-Butyl-, tert-Butyl-, Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptyl-, N-Methylpiperazinyl-, Morpholino- und und substituiertes oder unsubstituiertes Benzol, Naphthalin, Anthracen, Pyren, Biphenyl, Fluoren, Spiro-9,9'-bifluoren, Phenanthren, Triptycen, Pyridin, Furan, Thiophen, Pyrrol, Chinolin, Chinoxalin, Pyrimidin und Pyrazin bedeuten.
 4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Basen anorganische Basen, vorzugsweise Alkali- und Erdalkalimetallcarboxylate, -carbonate, -hydrogencarbonate und -phosphate, insbesondere Natrium- und Kaliumacetat, -carbonat und -phosphat, sowie gegebenenfalls auch Mischungen dieser, als auch organische Basen, insbesondere Metall-Alkoholate des Typs MO-R₃, wobei M ein elektropositives Metall ist, verwendet werden.
 5. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das elektropositive Metall M Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium oder Zink ist.
 6. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Rest R₃ Methyl-, Ethyl-, Propyl-, iso-Propyl-, Butyl-, iso-Butyl-, sec-Butyl, tert-Butyl-, tert-Pentyl-, tert-Hexyl- oder Phenyl- bedeutet.
 7. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1, 5 und/oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß als organische Base ein Metallalkoholat des Typs MO-R₃ worin R₃ Methyl-, Ethyl-, Propyl-, iso-Propyl-, Butyl-, iso-Butyl-, sec-Butyl, tert-Butyl-, tert-Pentyl-, tert-Hexyl- oder Phenyl- bedeutet, insbesondere Natrium-tert-butanolat, verwendet wird.
 8. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkyl-, Aryl bzw. Heteroarylreste R₄ und R₅ Methyl-, Ethyl-, Propyl-, iso-Propyl-, Butyl-, iso-Butyl-, sec-Butyl-, tert-Butyl-, tert-Pentyl-, tert-Hexyl-, Cyclohexyl- und Phenyl-, o-Tolyl-, 2,6-Dimethylphenyl-, Mesityl-, 2-Iso-propylphenyl-, 2,6-Di-iso-propylphenyl-, 2-Tert-butylphenyl-, 2-Methoxyphenyl, 2,6-Dimethoxyphenyl-, 2,4,6-Trimethoxyphenyl, 2-Biphenyl- bedeuten.
 9. Verfahren gemäß Anspruch 1 und/oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Reste R₄ und R₅ dem tert-Butyl-Rest entsprechen.
 10. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als reaktive Abgangsgruppe Chlor, Brom, Iod, Methylsulfonat, Tosylat, Triflat, Nonaflat bzw. eine Diazoniumsalz-Gruppierung verwendet wird.
 11. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Nickelverbindung Nickel-(II)-verbindungen, bevorzugt Nickel-(II)-halogenide, Nickel-(II)-biscarboxylate, Nickel-(II)-ketonate, oder einfache daraus ableitbare Komplexe wie Olefinnickel-(II)-halogenide, Allylnickel-(II)-halogenide bzw. auch disperses oder kolloidales metallisches Nickel geträgert oder ungeträgert oder auch weitere Nickel-(0)-verbindungen verwendet werden.
 12. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Palladiumverbindung Palladium-(II)-verbindungen, bevorzugt Palladium-(II)-halogenide, Palladium-(II)-biscarboxylate, Palladium-(II)-ketonate, oder einfache daraus ableitbare Komplexe wie Niurilpalladium-(II)-halogenide, Olefinpalladium-(II)-halogenide, Allylpalladium-(II)-halogenide bzw. auch disperses oder kolloidales metallisches Palladium geträgert oder ungeträgert oder auch weitere Palladium-(0)-verbindungen verwendet werden.
 13. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 und 12, dadurch gekennzeichnet, daß als Palladiumverbindung Palladium-(II)-acetat oder Pd₂(dba)₃ verwendet werden.
 14. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösemittel inerte Lösemittel aromatische Lösungsmittel wie Toluol, die isomeren Xylole, beziehungsweise Mischungen dieser, Ether, cyclische Ether und Polyether, wie Di-iso-propylether, Methyl-tert-butylether, Di-n-butylether, Anisol, Tetrahydrofuran, Dioxan, Di-, Tri und Tetraethylenglykoldimethyl- bzw. ethylether und Oligo- bzw. Polyethylenglykoldimethyl- bzw. ethylether, N,N-Dialkylcarbonsäureamide und N-Alkylactone, wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid oder N-Methylpyrrolidin-2-on, gegebenenfalls werden auch Mischungen dieser Lösemittel, verwendet werden.

DE 101 53 450 A 1

15. Verbindungen der Formel (I) erhalten gemäß Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß ihre Reinheit (mittels ^1H -NMR und/oder HPLC bestimmt) mehr als 99.5% beträgt.

16. Verbindungen erhalten gemäß Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß der prozentuale Anteil (mittels ^1H -NMR und/oder HPLC bestimmt) an möglichen Regio-Isomeren, die im Verlauf der C-N-Kupplung gebildet werden können, weniger als 1% bezogen auf das erwartete Isomere beträgt.

17. Verfahren gemäß Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß durch Verwendung entsprechender Edukte, wie z. B. Diamine oder Di-Halogenarylene, oligomere oder polymere Verbindungen synthetisiert werden.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65